

## フェライト系スラグに関する平衡論的研究

著者	武田 要一
号	805
発行年	1985
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/11754">http://hdl.handle.net/10097/11754</a>

氏 名	たけ だ よう いち 武 田 要 一
授 与 学 位	工 学 博 士
学 位 授 与 年 月 日	昭 和 60 年 12 月 11 日
学 位 授 与 の 根 拠 法 規	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 54 年 3 月 東北大学大学院工学研究科金属工学専攻 博士課程前期 2 年の課程修了
学 位 論 文 題 目	フェライト系スラグに関する平衡論的研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 矢澤 彬 東北大学教授 萬谷 志郎 東北大学教授 阿座上竹四

## 論 文 内 容 要 旨

非鉄金属は硫化鉍として産出することが多く、採掘された鉍石は粉碎、選鉍された後、一般に粉状の硫化鉍として製錬所に供給される。この硫化精鉍はかなり多量の硫化鉄を伴い、硫化鉍を原料とする非鉄金属の溶融製錬は、鉄を酸化し他の脈石成分とともにスラグ相に除き、硫黄は亜硫酸ガスとして気相に移し、目的金属を濃縮することを基本的な原理とする。

スラグをつくる溶剤として、シリカが一般に用いられ、鉄珪酸塩スラグとして鉄を分離除去するのが普通である。しかし、三菱連続製銅法において、マットから粗銅を生成するコンバーター中に、溶剤としてライムを添加し、硫化鉄をカルシウムフェライトスラグとして酸化除去する方法が開発されて以来、カルシウムフェライトスラグは、鉄珪酸塩スラグと異なる性質を有するスラグとして、非鉄製錬に携わる研究者の認識を新たにした。しかし、スラグを保持するるつば材の選択等の実験上の制約もあり、非鉄溶錬への適用を目指したフェライトスラグに関する研究はほとんど成されておらず、本研究は、フェライトスラグを非鉄溶錬に応用するうえで、先駆的な研究であると考えられる。

本論文は 7 章から成り、次に各章の内容を述べる。

### 第 1 章 緒 論

フェライトスラグの特性と、このスラグに関する従来の研究について触れ、本論文の構成と意義

について述べている。

## 第2章 FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系の熱力学的性質

カルシウムフェライトスラグに関する研究を始めるにあたり、このスラグの最も基本的な系であるFeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO系の熱力学的性質を把握する必要があると考え、多くの非鉄金属の溶錬温度に近い1200ないし1300℃において、液相線および酸素分圧と融体組成の関係を明らかにするため、鉄るつばあるいは白金るつばを用い、CO-CO<sub>2</sub>混合ガスとこの系のスラグを平衡させる実験を行った。

この実験により、CaO濃度を22%程度に維持すると、1230℃以上の温度で、鉄飽和の低酸素分圧から空気雰囲気まで、酸素分圧の如何にかかわらず均一融体が存在し、鉄を除去する際しばしば問題になる酸化溶錬における固体マグネタイトの折出を、カルシウムフェライトスラグとすることにより回避できることが明らかになった。

スラグ中の3価の鉄と2価の鉄の比 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ は、スラグ組成、酸素分圧、温度に依存するが、従来の1450℃、1550℃の高温における鉄鋼製錬の分野で発表された実験データも含め、 $\log(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ を(%CaO)、 $\log p_{\text{O}_2}$ 、 $1/T$ の諸因子に対し整理し、これらの諸因子間の関係を次式により表わした。

$$\log(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.170 \log p_{\text{O}_2} + 0.018 (\% \text{CaO}) + 5,500/T - 2.52$$

この式により、酸素分圧が不明の場合でも、スラグ組成と温度が知られると、スラグと平衡する酸素分圧が推定できる。

この他、本実験で得た鉄飽和線、ライム飽和線、等酸素分圧線を基に、本3成分系に関するGibbs-Duhemの積分を行い、FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>およびCaOの活量と融体組成の関係を明らかにした。

## 第3章 カルシウムフェライトスラグと溶銅の平衡

本章ではカルシウムフェライトスラグを銅溶錬に適用することを考えた場合、最も単純で基本的な系としてスラグと溶銅間の異相平衡をとりあげ、その実験結果について述べている。研究室で作成したライムるつば、マグネシアるつば、あるいは鉄るつばを用い、気相の酸素分圧をCO-CO<sub>2</sub>混合ガスで制御し、1150ないし1350℃において、カルシウムフェライトスラグと金属銅を平衡させる実験を行い、スラグに溶解する銅の量と酸素分圧、スラグ中のCaO濃度および温度の関係を明らかにしたものである。実験結果を整理すると、スラグに酸化溶解する銅濃度は次式で表わされ、スラグ中のCaO濃度の影響をほとんど受けない。

$$\log (\% \text{Cu}) = 0.221 \log p_{\text{O}_2} + 2,490/T + 0.455$$

スラグ中の銅濃度は、銅のスラグロスとも呼ばれ、実用的に重要な値であるので、鉄珪酸塩スラグに関し従来数多くの研究が成されたが、カルシウムフェライトスラグに関する銅の溶解度は本研究により始めて明らかにされた。カルシウムフェライトスラグへの銅の溶解度は、鉄珪酸塩スラグ

への溶解度より幾分少なく、その7割程度であり、カルシウムフェライトスラグを銅溶錬に用いた場合、スラグへの銅の酸化溶解ロスを幾分低減できる。

#### 第4章 カルシウムフェライトスラグと溶銅間の微量元素の分配平衡

カルシウムフェライトスラグを銅溶錬に適用する場合、微量の不純物元素の挙動も問題になるが、このスラグに関し微量不純物元素の分配平衡を調べた研究はない。微量不純物元素としてAs, Sb, Bi, Co, Ni, Ag, Zn, Sn, Pbの9元素につき実験を行ったが、Sb, Bi, Zn, Sn, Pbの5元素については、信頼のおける報告値がないので、鉄珪酸塩スラグと溶銅間の分配平衡実験も行った。

1250℃において、スラグとメタル間の微量元素Xの分配比 $L_x^{s/m} = (\%X \text{ in slag}) / [\%X \text{ in metal}]$ と酸素分圧、スラグ中のCaO濃度、合金組成の関係について調べ、1250ないし1350℃の温度範囲において、分配比の温度依存性について調べた。得られた主な結果を要約すると次の様である。

1) カルシウムフェライトスラグに関する分配比と鉄珪酸塩スラグに関する分配比を比較するため、これらの分配比の比 $L_x^{s/m}(\text{ferrite}) / L_x^{s/m}(\text{silicate})$ をとり、この値を各元素につき列举すると、As:8-10, Sb:6-8, Bi:1, Sn:2, Ni:1-2, Co:1, Ag:1, Cu:1-0.7, Zn:0.25, Pb:0.1程度であり、As, Sb, Snは鉄珪酸塩スラグよりカルシウムフェライトスラグに入りやすく、Cu, Zn, Pbは鉄珪酸塩スラグに入りやすい。

2) 酸性酸化物をつくると考えられるAsおよびSbの分配比はスラグ中のCaO濃度の増大に伴い増大し、スラグに入りやすくなり、塩基性酸化物をつくると考えられるPbの分配比はCaO濃度の増大に伴い減少する。NiとCuの分配比はCaO濃度の影響を大きく受けない。

3) その元素と酸素の親和力が大きく酸化しやすい元素ほど、またスラグ中における価数が大きい元素ほど、その元素の分配比は温度の影響を大きく受ける。

4) スラグ中の分子種を $X_mO_n$ とする取り扱い方と、金属1原子を単位とした $XO_{n/m}$ とする取り扱いがあるが、 $XO_{n/m}$ として取り扱った方が、 $XO_{n/m}$ の無限希薄溶液において、 $XO_{n/m}$ の活量係数が $XO_{n/m}$ のモル分率に依存せずに一定値が得られ、Henryの法則に従うことが本章の分配平衡実験の結果明らかになった。このことから、スラグ中の成分を分子論的に取り扱うとき、 $XO_{n/m}$ を考えた方が熱力学的見地から便利である。

#### 第5章 フェライトスラグと熔融鉛の平衡

酸化鉄を主成分とし、それに塩基性酸化物であるCaO, BaOあるいは $Na_2O$ の入ったフェライトスラグ、および酸性酸化物である $SiO_2$ の入った鉄珪酸塩スラグと熔融鉛間の平衡関係を、鉛溶錬温度に近い1200ないし1250℃において調べ、各スラグへの鉛の溶解量を明らかにした。

実験の結果、鉛は鉄珪酸塩スラグよりフェライト系スラグに酸化溶解し難いことが判明した。同一酸素分圧で比較すると、25%CaOを含むカルシウムフェライトスラグへの鉛溶解度はシリカ飽和の鉄珪酸塩スラグへの溶解度の1/10程度である。また、フェライト系スラグ中のCaOあるいはBaO濃度が増すとスラグへの鉛溶解度は減少し、鉄珪酸塩スラグ中の $SiO_2$ 濃度が増すと鉛溶解度は増大する。

焼結工程を経てコークスによる還元方式をとる現行の鉛溶錬は幾つかの問題点をかかえ、これを克服するために現在世界各所で硫化鉱の直接酸化方式を目指した溶錬法の研究が進められている。発表者は、カルシウムフェライトスラグとして脈石成分を分離する鉛の直接酸化溶錬では、鉛のスラグロスを抑減できるものと考えている。

## 第6章 ソジウムフェライトスラグおよびソジウムシリケートスラグと溶銅の平衡

本章では、1250℃、Ar気流中で、鉄るつぼ中で $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{FeO}_n$ 系スラグと溶銅を平衡させ、融体中の酸素ポテンシャルを酸素濃淡電池で測定した実験結果と、さらに高い酸素ポテンシャル下において、マグネシアるつぼ中で、炭酸ソーダ、ソジウムフェライトスラグ、溶銅の3融体間の平衡実験を行った結果について述べている。

鉄るつぼを用い低酸素ポテンシャル下における実験で得られた結果は次の様である。

- 1)  $\text{FeO}$ の活量を求めたが、 $\text{FeO}$ の活量は $\text{SiO}_2$ と $\text{Na}_2\text{O}$ のモル比が1の組成で理想溶液より最も大きく正に偏倚し、この組成より $\text{Na}_2\text{O}$ 濃度が増すと、その濃度の増大に伴い $\text{FeO}$ の活量が大きく負に偏倚する。
- 2) 金属1原子を単位にとり酸化物の成分を表わすと、 $\text{NaO}_{0.5}-\text{SiO}_2$ 系状態図と $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系状態図の間に類似性がみられ、さらに本系のスラグを、 $\text{NaO}_{0.5}-\text{SiO}_2-\text{FeO}$ 系とみなし、モル分率で表示した組成三角図上の $\text{FeO}$ の等活量線は、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{FeO}_n$ 系の $\text{FeO}$ の等活量線と類似した形になる。

またマグネシアるつぼを用い、さらに高酸素ポテンシャル下で、炭酸ソーダ、ソジウムフェライトスラグ、溶銅の3融体を平衡させた実験で得られた結果は次の様である。

- 1) 炭酸ソーダ塩へのCu, Fe, Mgの酸化溶解量は極めて少なく、スラグへの溶解量の1/100程度である。
- 2) 炭酸ソーダ塩と溶銅間、およびソジウムフェライトスラグと溶銅間のAs, Sbの分配比は、酸素ポテンシャルが高くなると、かなり大きな値を示し、Asの分配比で $10^4$ 、Sbの分配比で $10^2$ 以上が得られ、ソーダ系の溶剤は粗銅からの脱As, 脱Sbに有効である。

## 第7章 結 論

各章で得られた結果を総括し、非鉄溶錬におけるフェライトスラグと鉄珪酸塩スラグの利害得失を比較している。

## 審 査 結 果 の 要 旨

非鉄金属の溶融製錬では、鉄、 $\text{SiO}_2$ などを鉄シリケートスラグとして除き、目的金属を濃縮するのが一般であるが、近年CaOを溶剤としたカルシウムフェライトスラグが注目され、一部では実用化もされているものの、未だ系統的な研究に乏しい。本論文は溶融フェライトスラグ $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{M}_x\text{O}$  ( $\text{M}_x\text{O}=\text{CaO}, \text{BaO}, \text{Na}_2\text{O}$ ) 系につき、相平衡、酸素ポテンシャルとスラグ組成の関係、スラグー金属間の諸金属の分配平衡などを系統的に研究したもので、全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、カルシウムフェライトスラグの基本系である $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ 系につき、1200ないし1300℃に於て液相線、酸素分圧と融体組成の関係などを定め、熱力学的性質を論じている。鉄シリケートスラグにくらべ溶融範囲が広く、固体マグネタイト析出の怖れが無いことを示している。

第3章では、カルシウムフェライトスラグと溶銅の間の平衡実験を行い、スラグ中の銅量と酸素分圧、温度、スラグ組成の関係を調査し、溶解形態はI価酸化銅とみなすことができ、その量はシリケートスラグの場合よりかなり少ないことを確かめている。

第4章では、スラグー溶銅間におけるAs, Sb, Bi, Co, Ni, Ag, Zn, Sn, Pbなど、実操業に随伴する微量元素の分配平衡実験の結果を述べている。シリケートスラグにくらべ、フェライトスラグには、Cu, Zn, Pbは溶け難く、As, Sb, Snは溶けやすいという、実用上重要な知見を得ている。また諸因子の影響を熱力学的に解析する上でも、有用な手法を提示している。

第5章はCaO, BaO,あるいは $\text{Na}_2\text{O}$ を成分とする各種フェライトスラグと溶融鉛間の平衡関係を定めたもので、鉛のスラグ中溶解量がシリケートスラグの場合の1/10程度に過ぎないことを見出している。これは新しい鉛製錬法への道を拓く重要な知見である。

第6章はソジウムフェライトスラグあるいはソジウムシリケートスラグと溶銅間の平衡実験を行い、熱力学的に論じたもので、融体中のFeOの活量挙動につき興味ある現象を見出している。また炭酸ソーダ、ソジウムフェライトスラグ、溶銅の3融体平衡の実験の結果、炭酸ソーダ塩相にはCu, Feなどは溶解し難いのに対し、As, Sbの溶解能は著しく大きいことを示している。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、最近非鉄金属製錬で問題になっているフェライト系スラグの相平衡、熱力学的性質、金属融体との分配平衡などに関し、多くの有益な知見を得たもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。